

УДК 621.039.7

# **Кондиционирование органических жидких радиоактивных отходов**

**В. А. Королев, Н. Т. Казаковский**

*Рассмотрены пути комплексного решения проблемы переработки и перевода в твердое состояние жидких радиоактивных отходов, содержащих тритий. Представлена технология эффективного выделения дисперсной фазы из двухфазных систем, в т. ч. коллоидных растворов, без использования фильтров и химических сорбентов. Описаны вновь применяемые материалы и технологии для отверждения органических жидких радиоактивных отходов.*

## **Введение**

Решение проблем по переработке, хранению и окончательной изоляции радиоактивных отходов (РАО), как накопленных за время реализации атомного проекта в СССР, так и производящихся в настоящее время, является важной государственной задачей. Федеральный закон № 190-ФЗ от 11.07.2011 г. «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты РФ», обязывает все организации, в результате деятельности которых образуются РАО, производить их утилизацию за счет собственных средств. При этом, услуги по сбору, переработке, кондиционированию, транспортированию и временному хранению всех типов РАО на территории РФ оказывают два Федеральных государственных унитарных предприятия: «Радон» и «РосРАО», входящие в Дивизион заключительной стадии жизненного цикла Госкорпорации «Росатом». Ответственность за окончательную изоляцию РАО несет специально созданный в 2012 г. Национальный оператор по обращению с РАО. В настоящее время национальным оператором начата эксплуатация первого и пока единственного в стране пункта окончательной изоляции твердых радиоактивных отходов (ТРО) третьего и четвертого классов (средне-, низко- и очень низкоактивные отходы) (федеральные нормы и правила в области

использования атомной энергии, «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения», НП-093-14, утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору № 572 от 15.12.2014 г.). Окончательное решение о возможности строительства пункта захоронения РАО первого и второго классов будет принято только после проведения всех исследований и анализа их результатов с целью гарантирования безопасности размещения отходов. Транспортировка ЖРО к месту проведения работ по кондиционированию экономически затратная, а их долговременное хранение требует наличия у организаций соответствующих лицензий.

В общих требованиях к обеспечению безопасности при сборе, переработке, кондиционировании и хранении ЖРО, закрепленных в федеральных нормах и правилах Российской Федерации в области использования атомной энергии (Федеральный закон «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации», № 190-ФЗ от 11.07.2011 г.; Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии, «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения», НП-093-14, утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору № 572 от 15.12.2014 г.; Федеральный закон № 170-ФЗ от 21.11.1995 г. «Об использовании атомной энергии»; Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии, «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности», НП-019-15 от 10.08.2015 г.), соответствующих нормам безопасности МАГАТЭ (Нормы МАГАТЭ по безопасности для защиты людей и охраны окружающей среды, «Правила безопасной перевозки радиоактивных материалов. Конкретные требования безопасности», Международное агентство по атомной энергии, Австрия, Вена, 2012 г. Нормы МАГАТЭ по безопасности для защиты людей и охраны окружающей среды, «Основополагающие принципы безопасности. Основы безопасности», Международное агентство по атомной энергии, Австрия, Вена, 2007 г.), ключевым аспектом является поддержание требуемого уровня безопасности при обращении с ЖРО как источника ионизирующего излучения. Целью кондиционирования ЖРО является уменьшение возможности распространения радионуклидов при переработке, хранении, транспортировании и захоронении. Кондиционированные РАО должны иметь твердое агрегатное состояние, характеризующееся оптимальной устойчивостью к радиационному, механическому, химическому, тепловому и биологическому воздействиям (Радиоактивные отходы. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002) СП 2.6.6.1168-02). Одним из путей решения данной задачи является снижение класса опасности ЖРО за счет выделения из них нерастворимых высокоактивных твердых компонентов, а также отверждения жидкой фракции. Оптимальной является реализация данных мероприятий силами организаций, в процессе деятельности которых образуются ЖРО, на месте образования с целью снижения класса опасности.

В лабораториях РФЯЦ-ВНИИЭФ проводятся работы по исследованию свойств гидридов и тритидов различных металлов. Для откачки технологических исследовательских установок, на которых проводятся работы с данным типом материалов, используются форвакуумные масляные насосы, которые позволяют обеспечить необходимые технические характеристики в широком диапазоне давлений. Так как исследуемые материалы зачастую представляют собой мелкодисперсные порошки, то при вакууммировании происходит оседание наиболее мелких частиц в рабочей жидкости насосов (вакуумном масле). Данный фактор оказывает негативное влияние на характеристики масла, ведет к повышенному износу деталей насосов и в конечном итоге приводит к тому, что насос перестает удовлетворять предъявляемым к нему требованиям по остаточному давлению. В связи с этим возникает необходимость проведения регламентных работ по замене вакуумного масла. При работе с тритидами заменяемое отработанное вакуумное масло не подлежит дальнейшему использованию, в связи с чем попадает в разряд ЖРО. Данный тип отходов

содержит в своем составе тритий радионуклид с высокой миграционной способностью, что накладывает существенные ограничения на весь процесс дальнейшего хранения, транспортировки и кондиционирования с целью соблюдения требований норм радиационной безопасности. Исходя из всего вышесказанного, с целью недопущения распространения радионуклидов в окружающую среду, превышения допустимого фонового уровня в рабочих помещениях и необоснованного переоблучения персонала были предложены технологические подходы, легко реализуемые в лабораторной практике, направленные на решение проблем по обращению с тритиевыми ЖРО.

### ***Способ выделения из жидких радиоактивных отходов твердых нерастворимых компонентов***

В ряде случаев ЖРО содержат нерастворимые мелкодисперсные твердые компоненты, находящиеся во взвешенном состоянии. При этом радиационную опасность может представлять и дисперсионная среда, и находящаяся в ней нерастворимая дисперсная фаза. В ряде случаев требуется проведение предварительного разделения компонентов ЖРО для проведения последующей утилизации. Необходимость разделения фаз становится особенно очевидной в случаях, когда твердая фаза содержит радиоактивные элементы, обладающие высокоэнергетичным излучением, вызывающим значительный радиолиз жидкой фазы, сопровождающийся выделением водорода при хранении. Основными способами разделения жидкости и распределенных в ней нерастворимых примесей являются фильтрование и химическое связывание дисперсной фазы с последующим отделением образовавшегося осадка. Одним из часто встречающихся случаев рассматриваемых ЖРО являются отходы минеральных масел или водно-масляных эмульсий, содержащих в своем составе нерастворимые механические примеси. ЖРО минеральных масел часто образуются в вакуумных насосах при работе на технологическом оборудовании с порошками радиоактивных материалов. ЖРО эмульсий образуются при механической обработке радиоактивных материалов.

Масло с распределенными в нем нерастворимыми мелкодисперсными твердыми компонентами является дисперсной системой, состоящей из твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды (система т/ж). Особенности свойств дисперсных систем обусловлены наличием большой межфазной поверхности. В связи с этим, определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Согласно [1], по размеру частиц дисперсную фазу можно разделить на три основных вида:

- грубодисперсные с размером частиц  $>10^{-5}$  м;
- микрогетерогенные с размером частиц от  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  м;
- ультрамикрогетерогенные (коллоидные) с размером частиц от  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м (1–100 нм).

Грубодисперсные и микрогетерогенные дисперсные системы визуально непрозрачны, в течение времени дисперсная фаза седиментирует в гравитационном поле, кроме того частицы можно выделить путем фильтрации, с использованием бумажных фильтров. В коллоидных системах дисперсная фаза находится в состоянии кинетического равновесия с дисперсионной средой и частицы задерживаются только ультрафильтрами (мембранами), которые имеют сложную структуру и невысокий ресурс использования. В связи с этим процесс полной, многоступенчатой фильтрации дисперсной фазы с использованием фильтров является технически сложным, дорогостоящим, сопровождается образованием вторичных РАО, по этой причине применение его при

работе с радиоактивными материалами ограничено. Седиментацию коллоидных частиц можно проводить в центробежном поле, создаваемом при помощи центрифуг.

Если проводить обработку центрифугированием вакуумного масла со взвешенными мелкодисперсными частицами, то после завершения процесса частицы сконцентрируются на дне емкости с маслом. После разделения мы получим две фракции масла: чистое (свободное от взвешенных частиц) и с повышенным их содержанием. При отверждении такого масла имеющаяся проблема радиолитического распада только обострится. Авторами было предложено добавлять в масло вторую (разделяющую) жидкость, в которой при центрифугировании происходило бы концентрирование мелкодисперсных частиц, и отверждение которой в лабораторных условиях не вызвало бы трудностей. В качестве разделяющей жидкости для масла с распределенными в нем частичками было предложено использовать воду. Эти две жидкости практически не смешиваются между собой, после локализации мелкодисперсных частиц в воде возможно безопасное их разделение и связывание в твердую матрицу с использованием простых технологий. Относительно возможного химического взаимодействия между водой и радиоактивным материалом в каждом конкретном случае потребуются дополнительные исследования. Но прежде всего, необходимо заметить, что частицы материала, перешедшие в воду, будут покрыты гидрофобной пленкой масла, а время их нахождения в воде до связывания последней в твердую матрицу будет ограничено несколькими часами.

При переходе в воду твердые частицы должны будут преодолевать силу поверхностного натяжения воды. По данным [2], коэффициенты поверхностного натяжения на границе жидкость/воздух составляют: вода = 73 мН/м, масло 32 мН/м. Согласно [1], межфазовое натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей (на границе с воздухом или собственным паром) в условиях взаимного насыщения. Соответственно, межфазовое натяжение на границе масла и воды будет составлять ~41 мН/м. Другими словами, переход частицы материала через границу раздела фаз потребует меньшей энергии, чем для их перехода с поверхности воды в объем.

Для проведения модельных испытаний по отработке технологии, предназначенной для обращения с радиоактивными отходами, использовались нерадиоактивные материалы.

Для проведения исследований использовалось вакуумное масло VM-1C (ТУ 38.1011187-88). В пробу масла массой 50 г добавили 0,1 г порошка гидрида титана и тщательно перемешали. От полученной пробы отобрали два образца массой по 3 г и поместили их в пластиковые пробирки объемом 10 см<sup>3</sup>. Далее в пробирки добавили по 3 мл дистиллированной воды. Пробирки с полученной смесью центрифугировали в центрифуге ЦЛС-3 в наклонном роторе при 5000 об/мин в течение 10 мин. После этого при визуальном осмотре было выявлено, что произошло разделение компонентов и основная часть порошка гидрида титана перешла из масла в воду. В имеющейся центрифуге используется стандартный угловой ротор с углом наклона 40° и вектор центробежной силы направлен не вдоль оси пробирки, а под углом. В связи с этим, некоторая часть порошка сконцентрировалась на стенках и после перевода пробирок в вертикальное положение оказалась в масляной зоне. Для устранения данного эффекта было проведено дополнительно десять циклов центрифугирования, перед каждым из них пробирки поворачивали на 180° вокруг оси. В результате, порошок гидрида титана полностью перешел в воду и сконцентрировался в донной части пробирок, а масло приобрело прозрачность, визуально сопоставимую с первоначальной. Далее, из каждой пробирки отбирали по 2/3 частей масла в отдельную емкость, добавляли новую порцию масла, смешанного с порошком гидрида титана, и проводили центрифугирование по описанной ранее схеме.

После перевода порошка гидрида титана в воду из всей предварительно подготовленной масляной пробы были проведены работы по окончательному разделению воды и масла. Для этой

цели пробирки, в которых находились вода с порошком гидрида титана и остатки очищенного масла, выдерживали при температуре  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин. до полного перехода воды в состояние льда и иммобилизации в нем выделенного из масляной смеси порошка. Масло, оставшееся в жидком состоянии, было удалено из пробирок при помощи пипетки. Для удаления оставшейся масляной пленки со стенок и поверхности льда в пробирки добавили по 1 г уайт-спирита (нефрас-С4-155/200, ТУ 2319-006-71371272-2006), который также был предварительно охлажден до температуры  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После промывки пробирки, уайт-спирит с растворенными в нем остатками масла перенесли в емкость с очищенным маслом. После разделения полученные жидкие фракции были переведены в твердое состояние.

Проверка полноты выделения порошка из масла проводилась на фотометре. Измерялась прозрачность масла до и после проведения экспериментов.

### ***Способ отверждения жидких радиоактивных отходов нефтепродуктов***

В настоящее время существует множество различных способов кондиционирования органических ЖРО, которые условно можно отнести к следующим направлениям: деструкция органических соединений, очистка от радиоактивных составляющих и иммобилизация в матричный материал. По первому направлению проводится сжигание (окисление) или пиролиз органических соединений. При сжигании ЖРО происходит образование большого количества газообразных продуктов, требующих дополнительной очистки. Например, в случае присутствия в ЖРО трития происходит образование тритиевой воды, уровень радиационной опасности которой на несколько порядков выше, чем у газообразного трития. Способы очистки ЖРО от радиоактивных составляющих также имеют ограничения по применению. Кроме того, технология таких способов достаточно сложна и может быть реализована только в условиях специальных производств. В связи с этим прямое отверждение в матрицы органического или неорганического типа представляется наиболее легко реализуемым и перспективным подходом.

В результате проведенных в РФЯЦ-ВНИИЭФ работ был предложен и успешно внедрен в лабораторную практику способ отверждения загрязненного тритием вакуумного масла [3]. Суть способа состоит в смешивании радиоактивного вакуумного масла с парафином и последующем охлаждении. Несмотря на очевидные преимущества данного способа, актуальность и новизна которого подтверждена полученным на него патентом, при практической реализации возникает необходимость в расширении номенклатуры отверждаемых материалов, повышении температурной стойкости и наполняемости конечного компаунда исходными ЖРО. По результатам проведенного литературного поиска, было предложено провести исследования по определению возможности использования в качестве матричного материала смеси предельных углеводородов, состоящей из материалов: парафин, стеариновая кислота и церезин. Все эти материалы имеют схожую химическую природу, а также являются твердыми веществами. Измеренная температура каплепадения стеариновой кислоты ( $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и церезина ( $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) существенно выше, чем у парафина ( $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Соответственно данный фактор должен сыграть положительную роль в повышении температурной стойкости получаемого компаунда.

С целью достижения поставленной задачи по повышению наполняемости конечного компаунда исходными ЖРО, определен оптимальный состав смеси для отверждения. Выбор состава проводился на примере вакуумного масла по критериям конечного компаунда: максимальные наполнение маслом и температурная стабильность. Для проведения исследований было приготовлено 46 образцов смесей с различным содержанием компонентов стеариновой кислоты, парафина

и церезина (массовое содержание от 5 до 90 %). Для приготовления образцов проводили сплавление компонентов, взятых в заданном соотношении. Суммарная масса компонентов выбиралась из расчета получения образцов диаметром 60 мм и высотой 2–3 мм. Сплавление проводили в алюминиевых формах на галогенном анализаторе влажности Mettler Toledo HR83 путем нагрева до температуры  $82 \pm 1$  °С со скоростью 5 град/мин. и последующей выдержки в течение 10 мин., с одновременным контролем массы образца. При этом происходили расплавление и перемешивание компонентов, потеря массы образцов не наблюдалась. После охлаждения до комнатной температуры образцы из форм извлекали и проводили их визуальный осмотр. К дальнейшим исследованиям принимались образцы визуально однородные и имеющие прочность, позволяющую обращаться с ними без охранных приспособлений.

Для определения предельной степени наполнения маслом образцов исследуемых смесей их помещали в алюминиевые формы, туда же добавляли отработанное вакуумное масло в весовом соотношении 1:2 (с заведомым избытком). Массу образцов и количество добавленного масла контролировали с погрешностью не более  $\pm 0,01$  г. Далее образцы сплавляли с маслом в описанном выше порядке. После охлаждения образцы извлекали из форм и заворачивали в фильтровальную бумагу. Через 24 ч. основная часть избыточного масла впитывалась фильтровальной бумагой, а для удаления остатков масла поверхность образцов протирали марлей, смоченной в этиловом спирте. Далее образцы взвешивали и рассчитывали содержание в них масла. Затем образцы расплавляли повторно, после охлаждения помещали на фильтровальную бумагу и через 24 ч контролировали выделение из них избытка масла. Для всех исследованных образцов выделения масла не наблюдалось. По этой причине содержание масла в образцах смесей после первого сплавления и удаления выделившихся избытков принималось за максимально возможное. Далее образцы с максимальным наполнением маслом тестировали на термостабильность. Испытания заключались в прогреве образцов при  $45 \pm 1$  °С в течение 2 ч. Образцы помещали на фильтровальную бумагу и прогревали на анализаторе влажности Mettler Toledo HR83. Образец считали термостабильным в случае отсутствия следов масла на фильтровальной бумаге после прогрева. По результатам проведенных исследований предпочтение было отдано отверждающей смеси следующего состава: массовое содержание 80 % стеариновой кислоты + 10 % парафина + 10 % церезина. Кроме того, были проведены измерения температуры каплепадения пяти образцов полученного компаунда, среднее значение указанного параметра составило:  $63 \pm 1$  °С. Для формирования конечного компаунда рекомендуется использовать отверждающую смесь и вакуумное масло в весовом соотношении 1:1.

Для проверки возможности практического применения предлагаемого способа был изготовлен опытный образец. Для изготовления использовали 10 г загрязненного тритием вакуумного масла VM-1C (ТУ 38.1011187-88) с удельной активностью  $2,1 \times 10^9$  Бк/г и 10 г отверждающей смеси. Полученный твердый однородный образец с удельной активностью  $1 \times 10^9$  Бк/г был помещен на фильтровальную бумагу и заключен в контейнер. За 40 дней хранения внешний вид образца не изменился, маслоотделения не наблюдалось.

При взаимодействии ионизирующего излучения с веществом происходят процессы деструктивного характера или радиолиз. При радиолизе органических соединений происходит разрыв связей С–С, С–Н и связей углерода с функциональными группами, в результате чего появляются радикалы нескольких типов, при взаимодействии которых образуются соединения, как с меньшим, так и с большим числом углеродных атомов, чем в исходной молекуле. Число образующихся при радиолизе соединений как правило велико. При радиолизе пентана, например, образуется более 17 соединений, кроме того, происходит дегидрирование с образованием водорода и соединений с двойной связью. Основным газообразным продуктом радиолиза органических соединений, особенно алканов, является водород. При введении в облучаемое вещество акцептора ради-

калов, например, гексилметакрилата выход водорода снижается в несколько раз, до определенного предела [4].

Количественной характеристикой радиационно-химических превращений является радиационно-химический выход  $G$ , который представляет собой число молекул, ионов, атомов, свободных радикалов и т. п., образующихся (или расходуемых) при поглощении веществом 100 эВ энергии ионизирующего излучения. Значения радиационно-химического выхода водорода  $G(H_2)$  для различных соединений отличаются друг от друга. Рассматриваемая система (отвердитель–масло) имеет сложный химический состав, основными компонентами которой являются насыщенные углеводороды. Для упрощения дальнейших оценок будем считать, что смесь представляет собой насыщенные углеводороды усредненного состава  $C_{27}H_{56}$  и молекулярной массы 380 у. е. По данным, представленным в работе [5], для предельных углеводородов можно принять среднее значение выхода  $G(H_2) = 5$ .

Для предельных углеводородов с прямой цепью количество продуктов радиолитического распада с числом атомов углерода меньше, чем в материнском соединении, уменьшается по мере возрастания длины цепи и одновременно повышается доля высокомолекулярных продуктов. Таким образом, излучение в данном случае увеличивает средний молекулярный вес углеводородов, что легко заметить по изменению физических свойств облучаемого материала. Например, в жидких системах появляются нерастворимые гели, а у твердых соединений возрастает температура плавления [5].

На основании приведенных данных можно провести оценку предельного количества водорода, образующегося при полном распаде трития в рассматриваемой смеси отвердителя и загрязненного тритием вакуумного масла. При проведении оценок влиянием акцепторов радикалов пренебрежем, кроме того будем считать, что вся энергия распада передается смеси.

Рассмотрим вариант практической реализации предложенного способа отверждения масла. Предположим, что отверждение вакуумного масла будем проводить в контейнере объемом 1 л. Массы компонентов смеси: масло – 250 г, отвердитель – 250 г. По данным работы [6], максимальное содержание трития в масле насосов, используемых для откачки чистого трития, может составлять  $3,7 \times 10^{11}$  Бк/кг. Предполагаемый к захоронению образец смеси будет иметь максимальную активность  $\sim 1,2 \times 10^{11}$  Бк, и при радиационно-химическом выходе  $G(H_2) = 5$  максимальная скорость образования водорода в образце на начальном этапе хранения будет определяться уравнением

$$v = N \times K \times G(H_2) \times 3,7 \times 10^{10}, \quad (1)$$

где  $v$  – скорость образования водорода, молекул/с;  $N$  – количество трития в образце, Бк;  $K$  – коэффициент, равный средней энергии распада, деленной на 100 эВ, в нашем случае  $K = 56$ .

При подстановке в (1) численных значений и дальнейших преобразованиях получаем, что максимальная скорость образования водорода составляет  $\sim 0,1$  см<sup>3</sup>/сутки и далее будет снижаться в соответствии с законом радиоактивного распада.

Удельная активность трития составляет  $9,73 \times 10^{12}$  Бк/см<sup>3</sup> [7], образец активностью  $10^{11}$  Бк будет содержать 1,14 см<sup>3</sup> чистого трития. Как следует из приведенных выше данных, при распаде двухатомной молекулы трития в результате радиолитического распада произойдет образование  $56 \times 5 \times 2 = 560$  молекул водорода. Таким образом, например, через 100 лет хранения, при практически полном распаде 1,14 см<sup>3</sup> трития, произойдет образование  $1,14 \times 560 = 638$  см<sup>3</sup> водорода. При проведении настоящей оценки было сделано предположение, что состав смеси соответствует соединению  $C_{27}H_{56}$ , отсюда образец смеси весом 1 кг должен содержать  $\sim 1650$  л водорода. С учетом этого можно считать, что при практически полном распаде трития произойдет выделение всего  $\sim 0,05$  % водорода, находящегося в образце.

Для проведения оценок предельного количества водорода, образующегося при радиоллизе отвержденного образца тритийсодержащего масла в течение заданного времени хранения, можно пользоваться соотношением

$$V_{H_2} = Q(1 - e^{-\lambda \times \tau}) \times 56 \times 5 \times 3,7 \times 10^{10} \times 2/2,63, \quad (2)$$

где  $V_{H_2}$  – объем водорода, см<sup>3</sup>;  $Q$  – количество трития в образце, Бк;  $\lambda$  – постоянная радиоактивного распада трития, год<sup>-1</sup>;  $\tau$  – время хранения, год.

Свободный объем предполагаемого контейнера для хранения с помещенной в него смесью составляет ~500 см<sup>3</sup>. Если исключить проникновение водорода из контейнера, то избыточное давление водорода в нем на момент практически полного распада трития составит ~2,2 атм. В реальности крышка и корпус контейнера уплотняются резиновой прокладкой, коэффициент проницаемости водорода через резину достаточно высок. По данным, приведенным в работе [6] (с. 33), для нитрильной резины он составляет  $(0,52 - 1,7) \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ см} / (\text{см}^2 \times \text{с} \times \text{МПа})$ . Оценки показывают, что предельное давление в контейнере не превысит 0,11 МПа, при этом избыточный водород будет выходить в атмосферу через резиновую прокладку с максимальной удельной скоростью 0,1 см<sup>3</sup> /сутки × кг смеси. Как отмечалось выше, выделение водорода можно снизить в несколько раз путем использования соответствующих добавок [4]. Этот вопрос должен рассматриваться исходя из требований, предъявляемых к отходам, для конкретных мест хранения/захоронения.

При практической проверке степени радиолиза, образец выдерживался в инертной среде течение 12 мес. в герметичном контейнере. По результатам масс-спектрометрического анализа отобранной пробы, с чувствительностью метода 0,01 %, водород не обнаружен. Результаты данных исследований говорят о том, что концентрация водорода в пробе была <0,3 %.

В соответствии с описанным выше порядком, были проведены работы по отверждению некоторых промышленно выпускаемых органических растворителей (сольвент, ксилол, керосин, уайт-спирит, бензин «галоша»). При этом массовое содержание растворителей в конечном компанде составляло 10 %.

Предел растворимости для данных материалов не определялся в связи с тем, что химический состав материалов в пределах одного и того же стандарта может изменяться в широком диапазоне. Поэтому при практическом отверждении ЖРО конкретного органического растворителя необходимо проведение предварительных макетных испытаний.

С целью отработки технологии отверждения вакуумного масла с использованием смеси предельных углеводородов было проведено кондиционирование 1 кг среднеактивного тритийсодержащего масла. Для оценки возможных негативных последствий, проводимых операций для персонала и окружающей среды все работы проводились при постоянном дозиметрическом контроле. Были проведены предварительные исследования по анализу сложившейся радиационной обстановки в рабочем помещении. Далее проводились измерения объемной активности во время работ по кондиционированию.

Исследования проводились по следующим параметрам:

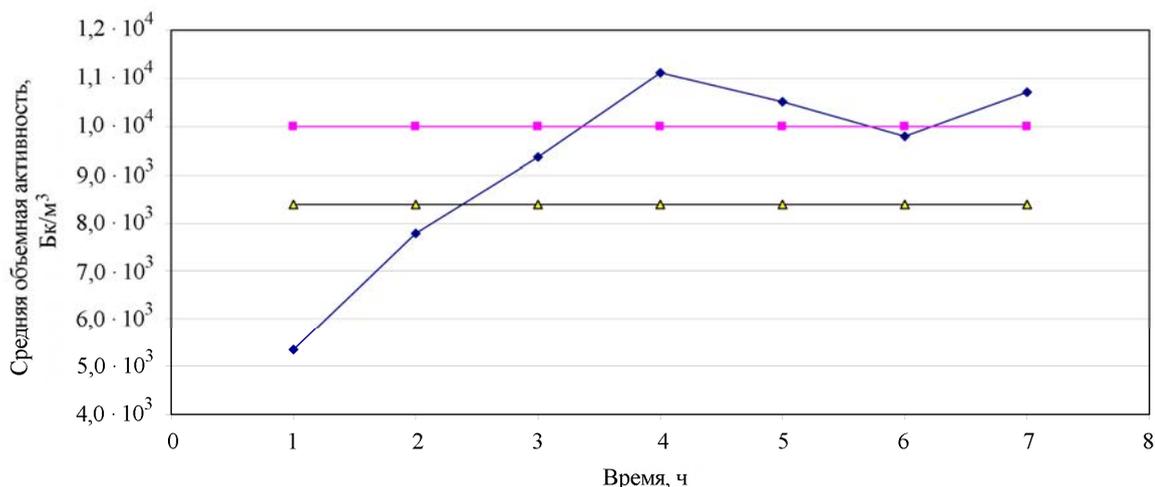
- объемная активность трития в воздухе рабочего помещения;
- объемная активность трития в вентиляционном выбросе;
- дозы внутреннего облучения персонала.

Результаты измерений объемной активности трития при анализе сложившейся радиационной обстановки до проведения работ и радиометрического контроля в ходе работ по отверждению радиоактивного масла приведены в таблице.

Результаты измерений объемной активности трития

Место контроля	Объемная активность до проведения работ		Объемная активность в ходе проведения работ		Контрольный уровень, Бк/м <sup>3</sup>
	средняя, Бк/м <sup>3</sup>	максимальная, Бк/м <sup>3</sup>	средняя, Бк/м <sup>3</sup>	максимальная, Бк/м <sup>3</sup>	
В воздухе рабочего помещения	$1,00 \times 10^4$	$2,00 \times 10^4$	$8,40 \times 10^3$	$1,26 \times 10^4$	$3,70 \times 10^5$
В вентиляционном выбросе	$1,80 \times 10^4$	$3,10 \times 10^4$	$1,80 \times 10^4$	$6,03 \times 10^4$	

Результаты расчета средней почасовой объемной активности в воздухе рабочего помещения и усредненной объемной активности в день проведения работ относительно усредненного фонового значения, определенного за последние три месяца ( $A_0$ ), представлены на рисунке (см. также цветную вкладку).



Результаты расчета средней почасовой объемной активности в воздухе рабочего помещения:  
 —◆— измеренная средняя почасовая объемная активность в день проведения работ;  
 —■— усредненное фоновое значение ( $A_0$ ), определенное за последние три месяца;  
 —▲— усредненное значение активности в день проведения работ

Как видно из приведенного графика, несмотря на то что наблюдалось незначительное превышение средней почасовой объемной активности относительно фонового уровня в воздухе рабочего помещения, усредненная объемная активность за весь день проведения работ была ниже, чем среднее фоновое значение за последние три месяца. Максимальное значение объемной активности в воздухе помещения составило  $1,26 \times 10^4$  Бк/м<sup>3</sup>, что в  $\sim 30$  раз меньше контрольного уровня для данного помещения, который составляет  $3,70 \times 10^5$  Бк/м<sup>3</sup>.

Измерение дозы внутреннего облучения персонала, участвовавшего в проведении работ, проводилось на низкофономом жидкостном сцинтилляционном альфа-бета радиометре спектрметрическом «TRI-CARB 3110 TR/SL». По результатам измерений до и после проведения работ по отверждению радиоактивного масла, доза внутреннего облучения персонала оказалась ниже чувствительности измерения прибора.

После завершения работ были отобраны мазки с поверхности контейнера с отвержденным маслом. Загрязнение внешней поверхности контейнера составило  $0,6 \text{ Бк/см}^2$ , что в  $\sim 33$  раза меньше установленного контрольного уровня поверхностного загрязнения упаковки для отправки в сторонние организации, который составляет  $20,0 \text{ Бк/см}^2$ .

### ***Заключение***

По результатам проведенных исследований следует отметить, что после отверждения уменьшается категория опасности отходов. Данный фактор оказывает существенное влияние на радиационную безопасность в процессе дальнейшего обращения с образующимися РАО.

Разработанные технологии базируются на способах, которые ранее не предлагались. Уникальность, прежде всего, состоит в простоте их реализации. По этой причине отверждение ЖРО может проводиться на месте их образования, в любых лабораторных или производственных условиях без использования высокотехнологичного специализированного оборудования. Внедрение предлагаемых разработок позволит, во-первых, исключить необходимость хранения ЖРО на местах их образования, что повысит радиационную безопасность производства, во-вторых, существенно снизить затраты предприятия на транспортировку к месту переработки и проведение кондиционирования ЖРО сторонней организацией. Простота и технологичность предложенных способов позволяют использовать их для создания мобильных комплексов по переработке ЖРО на месте их образования. Важным фактором экологической безопасности предлагаемых способов является то, что при проведении работ не образуются вторичные РАО.

Предлагаемые способы являются универсальными, применимыми к широкому спектру материалов, при их реализации используется широко распространенное лабораторное оборудование, при практическом применении возможно достичь высокой производительности. Результаты, полученные в ходе проведенных исследований, говорят о соответствии предложенных способов нормам и правилам в области обращения с РАО.

Немаловажно при работе с такими радионуклидами, как тритий, то, что возможно проводить весь процесс выделения и последующей фиксации дисперсной фазы в устойчивом матричном материале без контакта с окружающей средой (в вакуумном боксе).

Радиационный контроль на всех стадиях проведения работ показал их безопасность для персонала и окружающей среды. Значения объемной активности в воздухе рабочего помещения и вентиляционном выбросе, внешней поверхности контейнера с полученными ТРО, а также дозы внутреннего облучения персонала, участвовавшего в проведении работ, в десятки раз ниже действующих контрольных уровней.

На разработанные способы кондиционирования ЖРО получены два патента на изобретения [8, 9].

### **Список литературы**

1. Методические разработки к практикуму по коллоидной химии / Под ред. Н. М. Задымовой, Н. И. Ивановой. М.: Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 2012.

2. Адамова Л. В. Процессы на поверхности раздела фаз. Екатеринбург: Нанотехнологии и перспективные материалы, 2007.

3. Пат. 2589040, G21F9/16. Способ отверждения тритийсодержащего нефтяного масла // Бюллетень. 2016. № 19.

4. Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений. Т. 1. Организация и методы контроля / Под ред. В. И. Гришмановского. М.: Атомиздат, 1980.

5. Несмеянов А. Н. Радиохимия. М.: Химия, 1978. С. 126–127.

6. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 180.

7. Спинкс Дж., Вудс Р. Введение в радиационную химию. М.: Атомиздат, 1967. С. 277.

8. Пат. 2637811, G21F9/16. Способ переработки жидких радиоактивных отходов // Н. Т. Казаковский, В. А. Королев. Бюллетень. 2017. № 34.

9. Пат. 2654542, G21F9/16. Способ отверждения органических жидких радиоактивных отходов // Н. Т. Казаковский, В. А. Королев. Бюллетень. 2018. № 15.

## **Conditioning Organic Liquid Radioactive Wastes**

**V. A. Korolev, N. T. Kazakovsky**

*Considers the approaches to a comprehensive solution of the problem dealing with the reprocessing and conversion into the solid state liquid radioactive wastes containing tritium. The proposed technology is effective for the disperse phase separation from the two-phase systems, including colloidal solutions, without the use of filters and chemical sorbents. New materials and methods used for hardening the organic liquid radioactive wastes are described.*